

新旧対照表

(傍線部分は改正部分)

修正後	修正前	備考
<p data-bbox="264 384 994 512">平成25年度「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全評価に向けた評価手法の整備）」報告書 (平成26年3月)</p> <p data-bbox="741 528 1016 560">平成26年3月31日</p> <p data-bbox="241 628 344 660">1. 序論</p> <p data-bbox="255 676 389 708">(修正無し)</p> <p data-bbox="241 724 412 756">1.3 成果概要</p> <p data-bbox="241 772 904 804">1.3.1 廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備</p> <p data-bbox="255 820 389 852">(修正無し)</p> <p data-bbox="255 868 703 900">(2) 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p data-bbox="241 916 1016 1235">ジルカロイを母材とするハルは、長半減期低発熱放射性廃棄物（TRU 廃棄物）として地層処分される計画であるが、ハルには放射化によって生成された C-14 などの放射性核種が含まれる。このため、地層処分後に地下水を介して生活圏に達する可能性を考え、人への影響を評価する必要がある。放射性核種の溶出がジルカロイの腐食に伴って進行することから、処分環境におけるジルカロイの腐食速度を評価することが重要となる。</p> <p data-bbox="241 1251 1016 1331">これまで、300℃付近の高温域での腐食速度については、時間の立方根と腐食量が比例する三乗則が経験則モデルとして</p>	<p data-bbox="1070 384 1800 512">平成25年度「地層処分の安全審査に向けた評価手法等の整備（安全評価に向けた評価手法の整備）」報告書 (平成26年3月)</p> <p data-bbox="1543 528 1818 560">平成26年3月31日</p> <p data-bbox="1048 628 1151 660">1. 序論</p> <p data-bbox="1061 676 1196 708">(記載省略)</p> <p data-bbox="1048 724 1218 756">1.3 成果概要</p> <p data-bbox="1048 772 1711 804">1.3.1 廃棄体・人工バリア材の性能評価モデルの整備</p> <p data-bbox="1061 820 1196 852">(記載省略)</p> <p data-bbox="1061 868 1509 900">(2) 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p data-bbox="1048 916 1832 1235">ジルカロイを母材とするハルは、長半減期低発熱放射性廃棄物（TRU 廃棄物）として地層処分される計画であるが、ハルには放射化によって生成された C-14 などの放射性核種が含まれる。このため、地層処分後に地下水を介して生活圏に達する可能性を考え、人への影響を評価する必要がある。放射性核種の溶出がジルカロイの腐食に伴って進行することから、処分環境におけるジルカロイの腐食速度を評価することが重要となる。</p> <p data-bbox="1048 1251 1832 1331">これまで、300℃付近の高温域での腐食速度については、時間の立方根と腐食量が比例する三乗則が経験則モデルとして</p>	

<p>提案されており、酸化皮膜の酸素イオン伝播が腐食メカニズムであるとする説と、酸化皮膜中の水拡散であるとする説が報告されているが、処分環境に近い 100℃以下を含む低温域での腐食メカニズムについては不明であることが既往知見として認められた。</p> <p>我々は、微量な腐食量でも測定が可能な水素ガス発生量測定法を用い、80℃～120℃の低温域におけるジルカロイ <u>4</u> の腐食速度が腐食時間とともに減少し、腐食量と腐食時間の立方根との間にほぼ比例関係が認められる結果を得ている (図 1.3-8)。このことは 300℃付近の高温域において提唱されている腐食速度モデルの三乗則と同じであり、三乗則に基づいた腐食速度定数でアレニウスプロットすると、高温域のアレニウスプロットの外挿直線の付近にあることが分かった (図 1.3-9)。これにより、高温域と腐食メカニズムは同じであり高温域における既往の経験則モデルを 100℃以下の処分場環境を含む低温域にも適用できる可能性が示された。</p> <p>低温域での腐食メカニズムは、高温域と同様に、酸素イオン伝播支配と水拡散支配の二つの仮説が考えられ、安全評価の腐食速度で三乗則を使うためには、二つの仮説のうちどちらなのかを決めることが必要と考えられた。</p> <p>(修正無し)</p>	<p>提案されており、酸化皮膜の酸素イオン伝播が腐食メカニズムであるとする説と、酸化皮膜中の水拡散であるとする説が報告されているが、処分環境に近い 100℃以下を含む低温域での腐食メカニズムについては不明であることが既往知見として認められた。</p> <p>我々は、微量な腐食量でも測定が可能な水素ガス発生量測定法を用い、80℃～120℃の低温域におけるジルカロイの腐食速度が腐食時間とともに減少し、腐食量と腐食時間の立方根との間にほぼ比例関係が認められる結果を得ている (図 1.3-8)。このことは 300℃付近の高温域において提唱されている腐食速度モデルの三乗則と同じであり、三乗則に基づいた腐食速度定数でアレニウスプロットすると、高温域のアレニウスプロットの外挿直線の付近にあることが分かった (図 1.3-9)。これにより、高温域と腐食メカニズムは同じであり高温域における既往の経験則モデルを 100℃以下の処分場環境を含む低温域にも適用できる可能性が示された。</p> <p>低温域での腐食メカニズムは、高温域と同様に、酸素イオン伝播支配と水拡散支配の二つの仮説が考えられ、安全評価の腐食速度で三乗則を使うためには、二つの仮説のうちどちらなのかを決めることが必要と考えられた。</p> <p>(記載省略)</p>	<p>追加</p>
--	--	-----------

<p>低温域でのジルカロイ-4 腐食メカニズムの検討</p> <p>低温域におけるジルカロイ-4 の腐食メカニズムを明らかにするため、水素発生量測定法による腐食試験を行い、発生した水素の同位体比を分析することで水素の発生源を特定し、酸素イオン伝播（仮説 1）と水拡散（仮説 2）のどちらが腐食メカニズムになっているかを判定した。</p> <p>酸素イオン伝播（仮説 1）の場合は、液相と酸化皮膜の界面で水が分解するため水分解の分離係数が水拡散（仮説 2）の酸化皮膜/金属界面での水分解の分離係数に比べて高く、同位体効果が仮説 2 より強く出ると想定される。これに対し水拡散（仮説 2）の場合は、酸化皮膜と金属の界面で水が分解されるが、酸化皮膜中をゆっくりと拡散してきた水が金属界面ですぐに分解されるため分解係数がほぼ 1.0 となり、同位体効果は仮説 1 に比べて弱くであると想定された（図 1.3-10）</p> <p>（修正無し）</p> <p>①気相中の水素同位体比</p> <p>図 1.3-11 に水素同位体比（D/H 比）は腐食試験溶液の D/H 比とは明らかに異なっており、同位体効果を示している。D/H 比は酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される値に近くなっているが、酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから水拡散メカニズムも寄与している可能性があると考えられた。</p>	<p>低温域でのジルカロイ腐食メカニズムの検討</p> <p>低温域におけるジルカロイの腐食メカニズムを明らかにするため、水素発生量測定法による腐食試験を行い、発生した水素の同位体比を分析することで水素の発生源を特定し、酸素イオン伝播（仮説 1）と水拡散（仮説 2）のどちらが腐食メカニズムになっているかを判定した。</p> <p>酸素イオン伝播（仮説 1）の場合は、液相と酸化皮膜の界面で水が分解するため水分解の分離係数が水拡散（仮説 2）の酸化皮膜/金属界面での水分解の分離係数に比べて高く、同位体効果が仮説 2 より強く出ると想定される。これに対し水拡散（仮説 2）の場合は、酸化皮膜と金属の界面で水が分解されるが、酸化皮膜中をゆっくりと拡散してきた水が金属界面ですぐに分解されるため分解係数がほぼ 1.0 となり、同位体効果は仮説 1 に比べて弱くであると想定された（図 1.3-10）</p> <p>（記載省略）</p> <p>①気相中の水素同位体比</p> <p>図 1.3-11 に気相中の D/H 比分析結果と仮説 1,2 で想定した気相中の D/H 比を示す。水素同位体比（D/H 比）は酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから仮説 1 の可能性は低いと考えられた。また、酸化皮膜の厚さに対する D/H 比は仮説 2 で想定した 0.087 に達しておらず、D/H 比が変動の途中であり、仮説 2 なのか両方のメカニズムが共存するのかは現時点で不明</p>	<p>追加</p> <p>記載の 適正化</p>
--	---	------------------------------

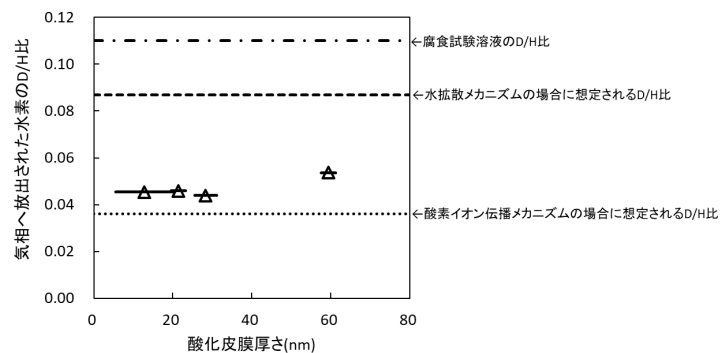


図 1.3-11 気相中の D/H 比分析結果および仮説 1,2 で想定した気相中の D/H 比

②金属中の水素同位体比

図 1.3-12 に金属中の D/H 比分析結果と仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比を示す。D/H 比は腐食試験溶液のそれとは明らかに異なっており、同位体効果を示している。D/H 比は酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示しているが、誤差の範囲を考慮しても想定と一致しているとは言い難い。酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比と、水拡散メカニズムの場合に想定される D/H 比の中間的な

となった。

また、酸化皮膜が薄い条件で仮説 1 の想定値よりも低い D/H 比が得られた原因として、10%重水を用いたことで同位体効果が予想より強く現れたことが考えられた。

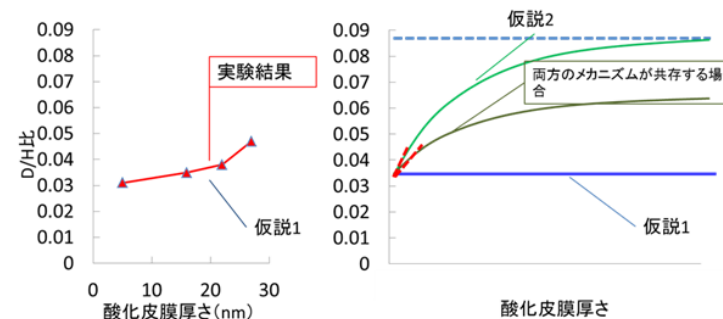


図 1.3-11 気相中の D/H 比分析結果 (左図) および仮説 1,2 で想定した気相中の D/H 比 (右図)

②金属中の水素同位体比

図 1.3-12 に金属中の D/H 比分析結果と仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比を示す。水素同位体比 (D/H 比) は酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから仮説 1 の可能性は低いと考えられた。また、信頼性のあるデータで判断すると、酸化皮膜の厚さに対する D/H 比は仮説 2 で想定した 0.107 に達しておらず、D/H 比が変動の途中であり、仮説 2 なのか両方のメカニズムが共存するのかは現時点で不明となった。

図の修正

削除

記載の適正化

値を示したデータ点もあるため、二つのメカニズムが共存している可能性も考えられる。酸素イオン伝播メカニズムであるのか、酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムが共存するのかは現状では決めることができず、さらにデータの蓄積が必要である。

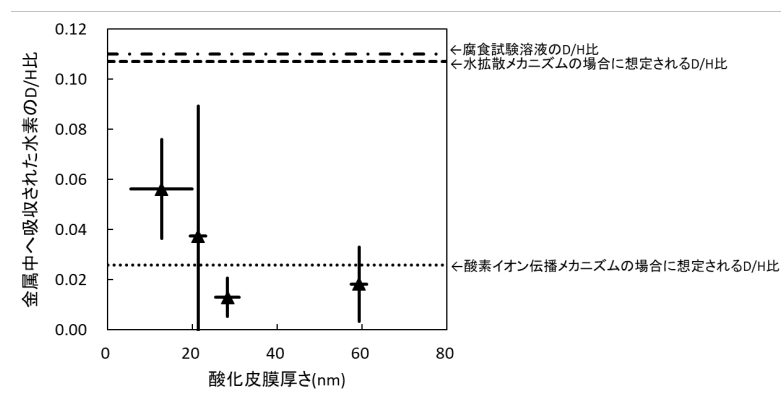


図 1.3-12 金属中の D/H 比分析結果および仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比

昨年度までに処分環境を想定した低温域での腐食メカニズムは高温域での腐食メカニズムと同じである可能性をアレニウスプロットによる活性化エネルギーの観点から示してきた。また、高温域での腐食メカニズムとして、酸素イオン伝播支配と水拡散支配の二つの仮説があるが、どちらも定説には

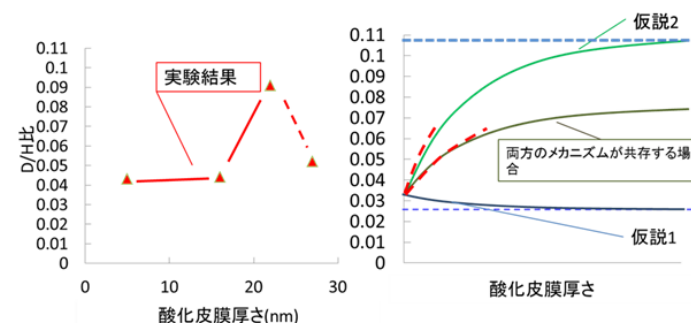


図 1.3-12 金属中の D/H 比分析結果 (左図) および仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比 (右図)

昨年度までに処分環境を想定した低温域での腐食メカニズムは高温域での腐食メカニズムと同じである可能性をアレニウスプロットによる活性化エネルギーの観点から示してきた。また、高温域での腐食メカニズムとして、酸素イオン伝播支配と水拡散支配の二つの仮説があるが、どちらも定説には

図の修正

削除

<p>いない。本年度は低温域における腐食メカニズム解明を進めた。同位体効果を用いて、水素の発生源を特定することにより腐食メカニズムが酸素イオン伝播支配なのか水拡散支配なのかを判断するもので、試験結果では<u>水拡散支配</u>だけの可能性は低いことが分かった。しかし、<u>酸素イオン伝播メカニズム</u>単独なのかもしくは酸素イオン伝播と水拡散支配のメカニズムが共存しているのかは判別できなかった。</p> <p>今後、<u>酸素イオン伝播支配</u>なのか<u>酸素イオン伝播支配</u>と水拡散支配のメカニズムが共存するのかを確認するため、酸化皮膜がより厚い条件で水素発生量を稼ぐ工夫が必要である。また金属中の水素同位体の分析の誤差を低減することが有用である。</p> <p>(修正無し)</p> <p>2.3 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p>2.3.1 背景と目的</p> <p>(修正無し)</p>	<p>いない。本年度は低温域における腐食メカニズム解明を進めた。同位体効果を用いて、水素の発生源を特定することにより腐食メカニズムが酸素イオン伝播支配なのか水拡散支配なのかを判断するもので、試験結果では<u>酸素イオン伝播支配</u>だけの可能性は低いことが分かった。しかし、<u>水拡散支配</u>単独なのかもしくは酸素イオン伝播と水拡散支配のメカニズムが共存しているのかは判別できなかった。</p> <p>今後、<u>水拡散支配</u>なのか<u>酸素イオン伝播支配</u>と水拡散支配のメカニズムが共存するのかを確認するため、酸化皮膜がより厚い条件で水素発生量を稼ぐ工夫が必要である。また金属中の水素同位体の分析の誤差を低減することが有用である。</p> <p>(記載省略)</p> <p>2.3 放射化金属の腐食モデルの作成</p> <p>2.3.1 背景と目的</p> <p>(記載省略)</p>	<p>記載の 適正化</p>
--	---	--------------------

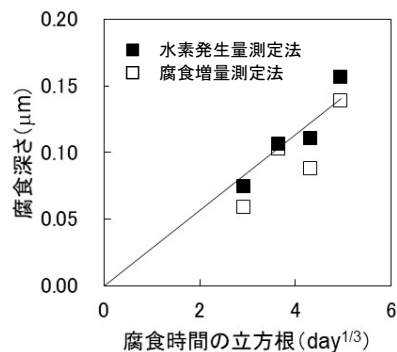


図 2.3-4 水素発生量測定と腐食増量測定の腐食深さの比較
(180℃、脱酸素条件)

2.3.2 低温域でのジルカロイ-4 腐食メカニズムの検討
(修正無し)

(2) 試験方法

薄片状に成形したジルカロイ-4 試料 (以下「ジルカロイ-4 試料」) を用い、腐食試験で発生した水素の同位体比 (D/H 比) の分析を行った。試験に用いたジルカロイ-4 試料の組成と調製条件を表 2.3-5 と表 2.3-6 に、試験方法の概略を図 2.3-8 にそれぞれ示す。

試料間の腐食による水素発生量のばらつきと測定の際の誤差を最低限に抑えるため、以下に示す条件で試料を調製した。具体的には、0.2 mm 厚さのジルカロイ-4 板材を、冷間圧延と

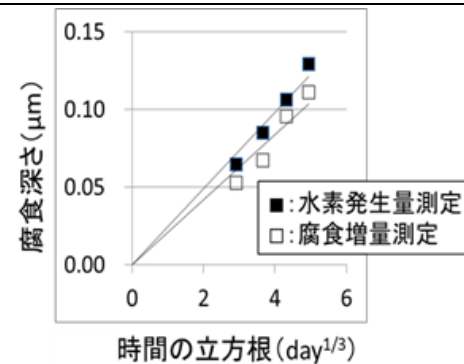


図 2.3-4 水素発生量測定と腐食増量測定の腐食深さの比較

2.3.2 低温域でのジルカロイ腐食メカニズムの検討
(記載省略)

(1) 試験方法

薄片状に成形したジルカロイ-4 試料 (以下「ジルカロイ試料」) を用い、腐食試験で発生した水素の同位体比 (D/H 比) の分析を行った。試験に用いたジルカロイ試料の組成と調製条件を表 2.3-5 と表 2.3-6 に、試験方法の概略を図 2.3-8 にそれぞれ示す。

試料間の腐食による水素発生量のばらつきと測定の際の誤差を最低限に抑えるため、以下に示す条件で試料を調製した。具体的には、0.2 mm 厚さのジルカロイ-4 板材を、冷間圧延と

図の修正

追加

記載の適正化

追加

真空焼鈍処理を繰り返し 0.1 mm 厚さの箔材を作製し、吸収水素量測定用試料については、#800 エメリー紙で研磨して厚さを 0.05 mm とした。さらに、表面分析用試料については、表面が鏡面状態となるまで #1500 エメリー紙で研磨処理を施した。冷間圧延と真空焼鈍処理は処理中に試料中に余分な水素や酸素が取り込まないためである。水素濃度の目標値を設定したのは、腐食により発生した吸収水素量を正確に測定するためであり、目標を達成するために真空焼鈍処理を行い、試料からの水素の追い出しを行った。

表 2.3-5 試験に用いたジルカロイ-4 の組成

	JIS H 4751	分析結果
Sn	1.20 - 1.70	1.29
Fe	0.18 - 0.24	0.20
Cr	0.07 - 0.13	0.11
Ni	< 0.0070	< 0.005
H	< 0.0025	0.0008
N	< 0.0080	0.0022

真空焼鈍処理を繰り返し 0.1 mm 厚さの箔材を作製し、吸収水素量測定用試料については、#800 エメリー紙で研磨して厚さを 0.05 mm とした。さらに、表面分析用試料については、表面が鏡面状態となるま #1500 エメリー紙で研磨処理を施した。冷間圧延と真空焼鈍処理は処理中に試料中に余分な水素や酸素が取り込まないためである。水素濃度の目標値を設定したのは、腐食により発生した吸収水素量を正確に測定するためであり、目標を達成するために真空焼鈍処理を行い、試料からの水素の追い出しを行った。

表 2.3-5 試験に用いたジルカロイ-4 の組成

	JIS H 4751	分析結果
Sn	1.20 - 1.70	1.24
Fe	0.18 - 0.24	0.18
Cr	0.07 - 0.13	0.10
Ni	< 0.0070	< 0.006
H	< 0.0025	0.0009
N	< 0.0080	0.002

追加

表の修正

表 2.3-6 試験に用いたジルカロイ-4 試料の調製方法

	調製条件		
	吸収水素用	放出水素用	表面分析用
加工方法	冷間圧延 (3.66 mmt→0.5 mmt)	冷間圧延 (3.66 mmt→0.1 mmt)	
低水素化 熱処理	真空焼鈍 (<10 ² Pa, 750°C×10 hr)		
形状	3 mm×50 mm×0.05 mm	3 mm×90 mm×0.1 mm	3 mm×30 mm×0.1 mm
1アンブルあ たりの枚数	6枚	19枚	1枚
表面仕上げ	#800 研磨, #1500 仕上げ		#800 研磨, #1500 仕上げ, 鏡面研磨
目標水素濃度	10 ppm未満		

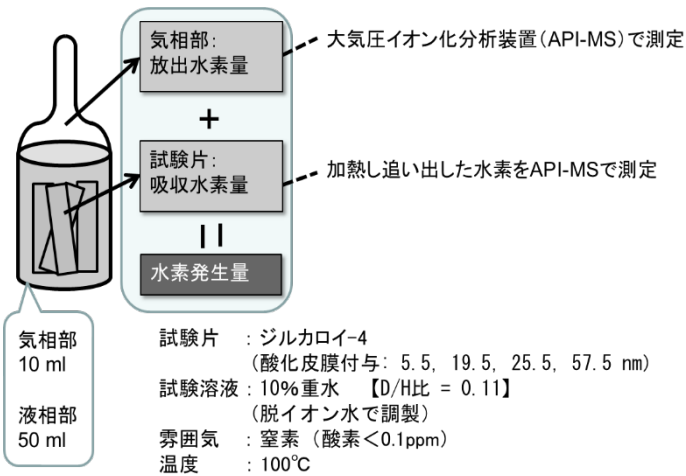


図 2.3-8 水素発生量測定法の腐食試験で得られた水素の水素同位体比分析概略図

表 2.3-6 試験に用いたジルカロイ-4 試料の調製条件

項目	調製条件
加工方法	冷間圧延 0.2mmt → 0.1mmt
	研磨 0.1mmt → 0.05mmt
熱処理	真空焼鈍 (<10 ⁴ Pa, 600°C×10 時間) 応力除去
仕上げ厚さ	0.1 (表面分析用) 及び 0.05mmt
表面仕上げ	#1500 エメリー紙研磨 表面分析用は鏡面状態となるまで研磨
目標水素濃度	10 mass ppm 未満

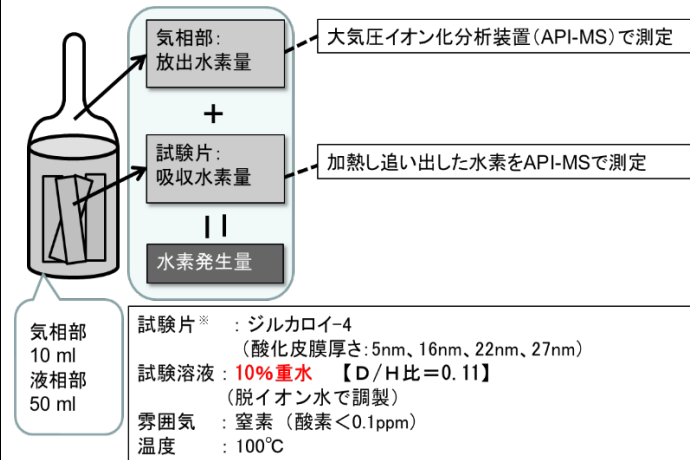


図 2.3-8 水素発生量測定法の腐食試験で得られた水素の水素同位体比分析概略図

表の修正

図の修正

<p>(修正無し)</p> <p>手順</p> <p>予め異なった酸化皮膜厚 <u>(5.5 nm, 19.5 nm, 25.5 nm, 57.5 nm)</u> を付けた試験片を入れたガラス製アンプルにコックを取り付け、不活性ガス(N₂)雰囲気グローブボックス内(酸素濃度 0.1ppm 以下)にて脱気した水で調整した 10%重水溶液を入れ、減圧してコックを閉じた後、グローブボックス外に搬出し溶封して密閉容器とした。酸化皮膜厚の異なる試料ごとにアンプルを作成し、100℃に設定した恒温槽内に静置し、25 日間と 121 日間保存した。所定期間経過後、アンプル開封器内でアンプルを開封してガラスアンプル気相部に放出された水素ガスをガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-2014)により測定後、同様に水素ガスを適量サンプリングし API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。次にガラスアンプルよりジルカロイ試料を取り出し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ(Leco 社製 RH-404)によって吸収された水素測定し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフで抽出された水素を API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。</p> <p>さらに、腐食試験終了後のジルカロイ試料表面について透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた分析を行い、酸化皮膜厚さ、皮膜組成及び結晶構造を調べた。具体的には、収束イオンビーム加工装置(FIB)を用いてジルカロイ試料表面部分断面の薄膜試</p>	<p>(記載省略)</p> <p>手順</p> <p>予め異なった酸化皮膜厚(5nm、16nm、22nm、27nm)を付けた試験片を入れたガラス製アンプルにコックを取り付け、不活性ガス(N₂)雰囲気グローブボックス内(酸素濃度 0.1ppm 以下)にて脱気した水で調整した 10%重水溶液を入れ、減圧してコックを閉じた後、グローブボックス外に搬出し溶封して密閉容器とした。酸化皮膜厚の異なる試料ごとにアンプルを作成し、100℃に設定した恒温槽内に静置し、25 日間と 121 日間保存した。所定期間経過後、アンプル開封器内でアンプルを開封してガラスアンプル気相部に放出された水素ガスをガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-2014)により測定後、同様に水素ガスを適量サンプリングし API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。次にガラスアンプルよりジルカロイ試料を取り出し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ(Leco 社製 RH-404)によって吸収された水素測定し、不活性ガス融解-ガスクロマトグラフで抽出された水素を API-MS を用いて軽水素及び重水素を分析した。</p> <p>さらに、腐食試験終了後のジルカロイ試料表面について透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた分析を行い、酸化皮膜厚さ、皮膜組成及び結晶構造を調べた。具体的には、収束イオンビーム加工装置(FIB)を用いてジルカロイ試料表面部分断面の薄膜試</p>	<p>記載の 適正化</p>
---	---	--------------------

料を作製し、酸化皮膜の厚さを観察するとともに、EDX を用いて皮膜組成の分析を行った。また、電子線回折によって酸化皮膜中の酸化物の結晶化状態 (t-ZrO₂、 m-ZrO₂、アモルファスなど) を分析した。

(3) 結果と考察

腐食試験終了後のジルカロイ試料表面についての TEM 写真及び分析結果を図 2.3-9 に示す。図 2.3-9 から、ジルカロイ表面に酸化皮膜が形成されていること、酸化皮膜は ZrO₂ の結晶構造を有していることが確認できた。

料を作製し、酸化皮膜の厚さを観察するとともに、EDX を用いて皮膜組成の分析を行った。また、電子線回折によって酸化皮膜中の酸化物の結晶化状態 (t-ZrO₂、 m-ZrO₂、アモルファスなど) を分析した。

(3) 結果と考察

腐食試験終了後のジルカロイ試料表面についての TEM 写真及び分析結果を図 2.3-9 に示す。図 2.3-9 から、ジルカロイ表面に酸化皮膜が形成されていること、酸化皮膜は ZrO₂ の結晶構造を有していることが確認できた。

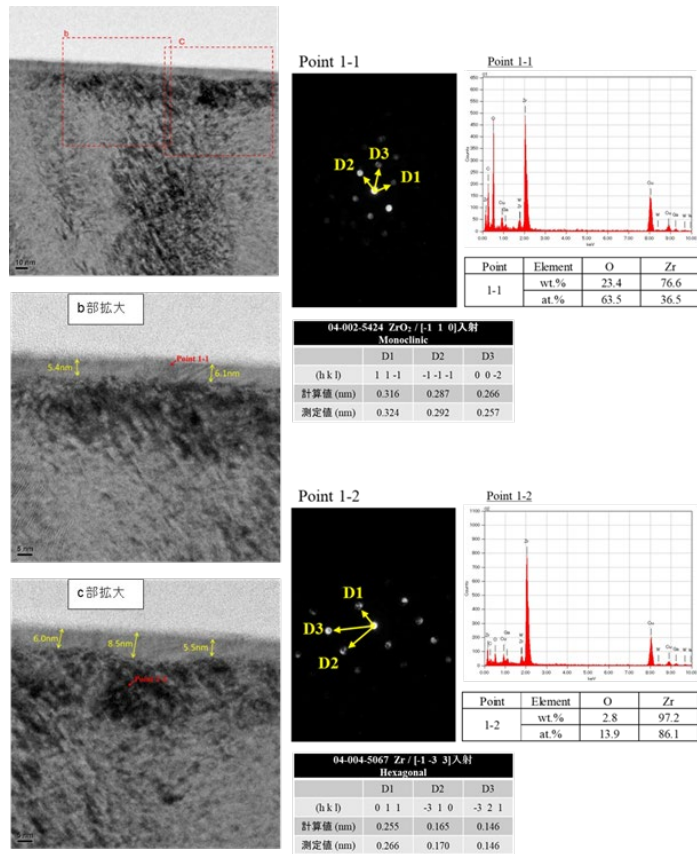


図 2.3-9 100°C脱酸素条件で 25 日間腐食させたジルカロイ-4 試料表面の TEM 観察、電子線回折、TEM-EDX の結果

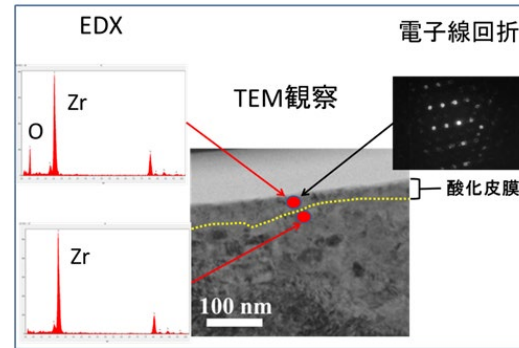


図 2.3-9 100°C脱酸素条件で 25 日間腐食させたジルカロイ試料表面の写真と元素分析結果及び電子線回折結果 (右上) 酸化皮膜表面側の電子線回折写真 (左上) 酸化皮膜の元素分析結果 (EDX 定性分析)、(左下) ジルカロイ基盤の元素分析結果 (EDX 定性分析)

図の修正

実験結果

①気相中の水素同位体比

表 2.3-8 及び図 2.3-10 に気相(N₂)中における水素同位体の濃度及び同位体比を示す。測定された水素同位体濃度に付随する誤差は 3σ で $\pm 0.2 \text{ ppb}$ ($\pm 2 \times 10^{-4} \text{ ppm}$) 程度であった。

表 2.3-8 皮膜厚さと気相中 H 濃度及び D 濃度との関係

皮膜厚さ(nm)* API-MS 測定濃度(ppm) D/H 比

皮膜厚さ(nm)*	API-MS 測定濃度(ppm)		D/H 比
	H	D	
5.5~19.4	5.07×10^2	2.30×10^1	4.54×10^{-2}
19.5~23.1	2.22×10^2	9.90×10^1	4.59×10^{-2}
25.5~30.9	6.74×10^1	2.96×10^0	4.39×10^{-2}
57.5~61.0	1.15×10^1	6.19×10^{-1}	5.37×10^{-2}

*腐食試験開始時点と終了時点の皮膜厚さ

水素同位体比 (D/H 比) は腐食試験溶液の D/H 比とは明らかに異なっており、同位体効果を示している。D/H 比は酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される値に近くなっているが、酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから水拡散メカニズムも寄与している可能性がある。

実験結果

①気相中の水素同位体比

表 2.3-8 に気相(N₂)中における水素同位体の濃度及び同位体比を示す。測定された水素同位体濃度に付随する誤差は相対誤差で $\pm 10\%$ 程度 (最小で $\pm 0.3 \text{ ppb}$ 程度) であった。皮膜厚さ 5nm では水素濃度 1032ppb に対し重水素濃度 32ppb となり、D/H 比は 0.031 となった。皮膜厚さが厚くなるに従い D/H 比が上昇し、皮膜厚さ 27nm では D/H 比は 0.047 となった。

表 2.3-8 皮膜厚さと気相中 H 濃度及び D 濃度との関係

皮膜厚さ (nm) API-MS 測定濃度 (ppb) D/H 比

皮膜厚さ (nm)	API-MS 測定濃度 (ppb)		D/H 比
	H	D	
5	1032	32	0.031
16	86	3	0.035
22	105	4	0.038
27	42	2	0.047

図 2.3-10 に気相中の D/H 比分析結果と仮説 1,2 で想定した気相中の D/H 比を示す。水素同位体比 (D/H 比) は酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから仮説 1 の可能性は低いと考えられた。また、酸化皮膜の厚さに対する D/H 比は仮説 2 で想定した 0.087 に達しておらず、D/H 比が変動の途中であり、仮説 2 なのか両方のメカニズムが共存するのかは現時点で不明と

記載の
適正化

表の修
正

記載の
適正化

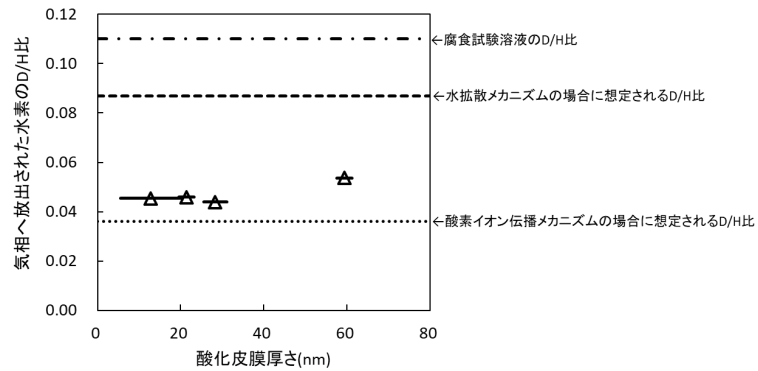


図 2.3-10 酸化皮膜厚さと気相中の D/H 比分析結果

②金属中の水素同位体比

表 2.3-9 及び図 2.3-11 に金属中の水素同位体分析結果を示す。D/H 比は腐食試験溶液のそれとは明らかに異なっており、同位体効果を示している。D/H 比は酸素イオン伝播メカニズムの場合に想定される D/H 比に近い値を示しているが、誤差の範囲を考慮しても想定と一致しているとは言い難い。酸素イオン伝播

なった。

また、酸化皮膜が薄い条件で仮説 1 の想定値よりも低い D/H 比が得られた原因として、10%重水を用いたことで同位体効果が予想より強く現れたことが考えられた。

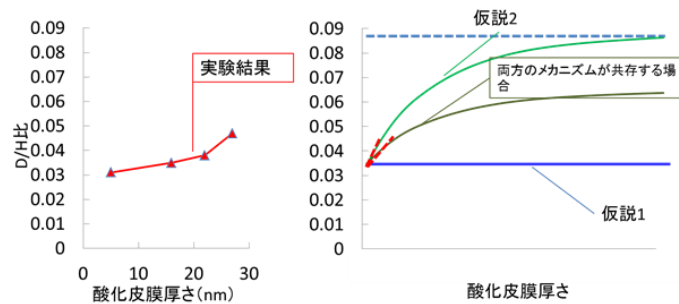


図 2.3-10 気相中の D/H 比分析結果 (左) および仮説 1,2 で想定した気相中の D/H 比 (右)

②金属中の水素同位体比

表 2.3-9 に不活性融解-ガスクロマトグラフで測定した腐食試験前と後の金属中全水素濃度を示す。皮膜厚さ 5nm では、腐食試験後の水素量が 17.1ppm で腐食試験前の水素量が 9.3ppm であった。同様に腐食試験後と腐食試験前の水素量は表 2.3-9 のようになり、腐食試験後の水素量は、皮膜が厚くなるに従い減

図の修正

記載の適正化

メカニズムの場合に想定される D/H 比と、水拡散メカニズムの場合に想定される D/H 比の中間的な値を示したデータ点もあるため、二つのメカニズムが共存している可能性も考えられる。酸素イオン伝播メカニズムであるのか、酸素イオン伝播メカニズムと水拡散メカニズムが共存するのかは現状では決めることができず、さらにデータの蓄積が必要である。

表 2.3-9 金属中水素分析結果

皮膜厚さ (nm)	腐食試験前 金属中 全水素 (ppm)	腐食試験後					
		金属中 全水素 (ppm)	D/H 比 (-)	D (ppm)	H (ppm)	腐食試験中 に金属に吸 収された H (ppm)	腐食試験中に金 属に吸収された 水素の D/H (-)
5.5~19.4	17±4	29	0.02250	0.64	28.4	11±4	0.0056±0.0020
19.5~23.1	12±4	15	0.00727	0.11	14.9	3±4	0.0037±0.0049
25.5~30.9	9±4	16	0.00567	0.09	15.9	7±4	0.013±0.007
57.5~61.0	8±4	13	0.00695	0.09	12.9	5±4	0.018±0.015

少していた。表 2.3-10 に皮膜厚さと API-MS で測定した D/H 比及び試験前水素量を除いた H 濃度と D 濃度との関係を示す。API-MS での水素同位体比濃度を分析した値には、腐食試験前の水素が含まれている (表 2.3-9) ため、API-MS の D/H 比から腐食試験前の水素量を含む全水素量中の H と D の濃度を初めに求め、これから腐食試験前の水素量を除いた H の濃度を求めた。腐食試験前の水素量を除いた H と D の濃度から腐食によって発生した金属中の D/H 比を求めた。水素同位体濃度に付随する誤差は相対誤差で±10%程度であった。皮膜厚さ 5nm では水素濃度 7.38ppm に対し重水素濃度 0.32ppm となり、D/H 比は 0.043 となった。皮膜が厚くなるに従い D/H 比が上昇し、皮膜厚さが 22nm の厚さでは D/H 比は 0.091 となった。

しかし、皮膜厚さが 22nm と 27nm の結果では、不活性融解-ガスクロマトグラフで測定した水素濃度が 1ppm であるのに対し誤差が±0.71ppm となり、信頼性が低いものだった。

表 2.3-9 不活性融解-ガスクロマトグラフで測定した腐食試験前と後の金属中全水素濃度

皮膜厚さ(nm)	不活性ガス融解-ガスクロマトグラフ測定水素量(ppm)	
	腐食試験前	腐食試験後
5	9.3	17.1
16	9.7	13.0
22	10.2	11.3
27	9.9	10.9

表の修正

表 2.3-10 皮膜厚さと API-MS で測定した D/H 比及び試験前水素量を除いた H 濃度と D 濃度との関係

皮膜厚さ(nm)	API-MS測定値	D/H比から求めたHとDの濃度(ppm)		腐食試験前の水素を除いた濃度(ppm)	D/H比
	D/H比	H	D	H	
5	0.019	16.68	0.32	7.38	0.043
16	0.011	12.86	0.14	3.16	0.044
22	0.006	10.934	0.067	0.734	0.091
27	0.005	10.945	0.054	1.045	0.052

図 2.3-11 に金属中の D/H 比分析結果と仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比を示す。水素同位体比 (D/H 比) は酸化皮膜が厚くなるに従い上昇していることから仮説 1 の可能性は低いと考えられた。また、信頼性のあるデータで判断すると、酸化皮膜の厚さに対する D/H 比は仮説 2 で想定した 0.107 に達しておらず、D/H 比が変動の途中であり、仮説 2 なのか両方のメカニズムが共存するのかは現時点で不明となった図 2.3-11。

表 2.3-9
に統合

削除

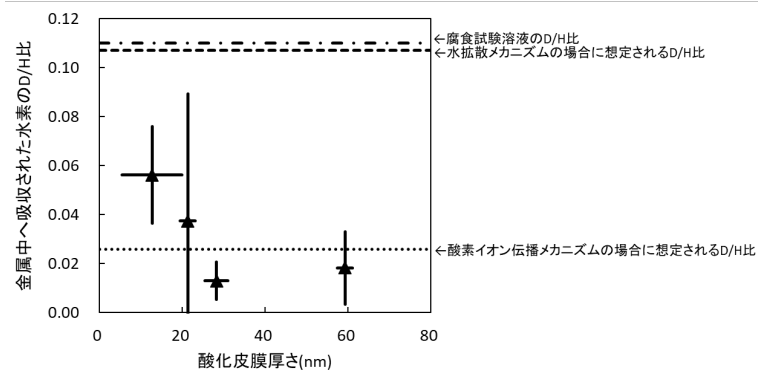


図 2.3-11 酸化皮膜厚さと金属中の D/H 比分析結果

(修正無し)

2.3.4 現実的評価を行うために必要なモデルの改良点

これまでに得られた結果は、ジルカロイ-4の腐食量は三乗則にしたがうことを示している。腐食メカニズムが酸素イオン伝播もしくは水拡散であるとすれば、腐食量は二乗則にしたがうはずであり三乗則にはならない。

(修正無し)

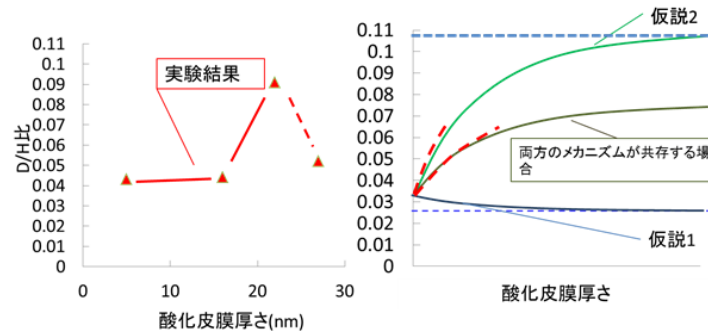


図 2.3-11 金属中の D/H 比分析結果 (左) および仮説 1,2 で想定した金属中の D/H 比 (右)

(記載省略)

2.3.4 現実的評価を行うために必要なモデルの改良点

これまでに得られた結果は、ジルカロイの腐食量は三乗則にしたがうことを示している。腐食メカニズムが酸素イオン伝播もしくは水拡散であるとすれば、腐食量は二乗則にしたがうはずであり三乗則にはならない。

(記載省略)

図の修正

追加

